



TITLE:

規則性合金の触媒作用に関する理論的研究

AUTHOR(S):

古川, 森也

CITATION:

古川, 森也. 規則性合金の触媒作用に関する理論的研究. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2018, 2017: 70-70

ISSUE DATE:

2018-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/230770>

RIGHT:

規則性合金の触媒作用に関する理論的研究
Theoretical study on catalysis of ordered alloys

北海道大学 触媒科学研究所

古川 森也

研究成果概要

我々は最近、 RhBi/SiO_2 触媒がジエン類の水素化において高い位置・化学選択性を示し、対応する内部アルケンを高収率で与えることを見出している。この選択性発現のメカニズムに関し、 RhBi 規則性合金上の特異的な表面原子配列が寄与していると考えられていたが、その詳細については明らかにされていなかった。

今回京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、 RhBi の様々な露出面に関して詳細な DFT 計算を行うことで、その選択性発現機構の解明を試みた。種々の面に対し表面エネルギーを計算したところ、 $\text{RhBi}(110)$ および (102) 面の露出がこの順で支配的であることが示唆された。またこれらの面に吸着させた CO の振動数は、実験値と良い一致を示したことから、これらの面の露出が支持された。次に、 $\text{RhBi}(110)$ 面上における 1, 4-hexadiene 吸着種と水素付加されたアルキル中間体の最適化構造、および水素拡散と水素付加の様子を検討した。内部 $\text{C}=\text{C}$ 結合部位における $\text{Rh}-\text{C}$ 原子間距離は末端側のそれと比べ長くなることが判明した。これは内部側では原子半径の大きな Bi とアルキル基との立体反発が生じるためであると考えられる。次にこれらの過程における活性化エネルギーを計算し、エネルギーダイアグラムを作成した(図)。その結果、内部 $\text{C}=\text{C}$ 結合への水素化は末端側へのそれに対し著しく活性化障壁が高くなることが判明した。これらの結果は、位置選択性が Bi の立体障害に基づく速度論支配によって決定されることを示唆している。以上の様に、 RhBi 上では、表面の特異的な原子配列によって位置および化学選択的なジエンの水素化を可能とすることが実証された。

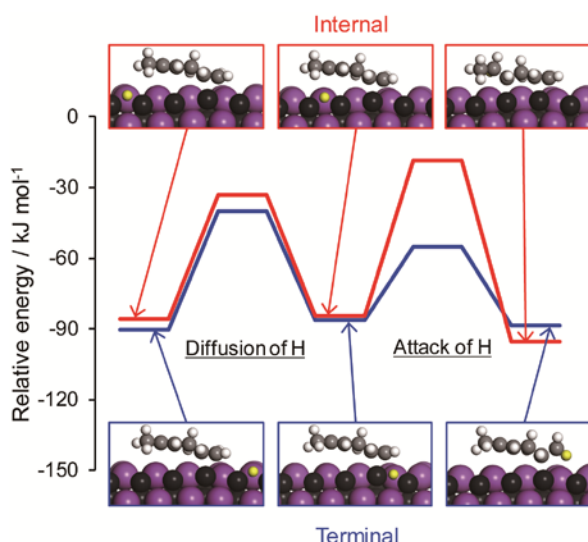


図. $\text{RhBi}(110)$ 面上における 1,4-hexadiene 水素化のエネルギーダイアグラム

発表論文(謝辞あり)

"Regio- and Chemoselective Hydrogenation of Dienes to Monoenes Governed by a Well-Structured Bimetallic Surface"

M. Miyazaki, S. Furukawa, T. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18231.